

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-279337

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
G 03 C 7/38

識別記号 庁内整理番号  
7915-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯ 特 願 昭61-123028

⑰ 出 願 昭61(1986)5月28日

⑱ 発 明 者 益 田 功 策 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 山 下 潔 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 小西六写真工業株式会 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
社

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも1つのハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀写真感光材料が芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体と3位でカップリング反応する1H-イミダゾ〔1,2-a〕イミダゾール系カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なピラゾロアゾール系マゼンタカプラーに関するものである。

ハロゲン化銀カラー写真感光材料に於て一般に用いられるカプラーとしては、開鎖ケトメチレン化合物からなるイエローカプラー、ピラズロン化合物、ピラゾロアゾール化合物からなるマゼンタカプラー、フェノール化合物、ナフトール化合物からなるシアンカプラー等が知られている。

以下省略



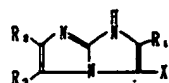
従来より、ピラゾロン化合物がマゼンタカブラーとしてよく使用されている。公知のピラゾロンマゼンタカブラーとしては、米国特許第2,600,788号、同3,519,429号、公開特許公報昭49-111,631号、同57-35,858号等に記載されている。しかし、ザセオリーオブザフォトグラフィックプロセス(The theory of the photographic process.) マクミラン社製4版(1977)356頁-358頁、ファインケミカルシーエムシー社製14巻8号38頁-41頁、日本写真学会昭和60年度年次大会(昭和60年5月23日、24日、於私学会館)講演要旨集108頁-110頁に記載されている如く、ピラゾロン化合物からなるマゼンタカブラーより形成される色素は、好ましくない副吸収がありその改良が望まれている。

先の文献にも記載されている如く、ピラゾロアゾール化合物からなるマゼンタカブラーより形成される色素は、副吸収がない。このカブラーが良好なカブラーであることは先の文献以外にも、米国特許第3,810,761号、同3,758,309号、同3,725,

かつ光堅牢性の優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

本発明に用いられるカブラーは、一般式(1)で表される。

一般式(1)



式中、 $R_1$ ならびに $R_2$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホニル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、カルバモイル基、ハロゲン原子を表わし、 $R_3$ は水素原子以外の $R_1$ ならびに $R_2$ に述べた有機基と同義である。

$X$ は水素原子もしくは発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって離脱しうる基を表わす。

さらに詳しくは $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ で示されるアル

067号、公開特許昭59-171,956号、同60-97,353号等にも記載されている。

しかし、この優れたカブラーも別に重大な欠点を持っておりその改良が望まれている。早急に改善されなければならないその欠点とは、このカブラーから形成される色素が、保存時とりわけ光照射の下で劣化が著しいことである。

色素の劣化を防止する方法としては、紫外線防止剤、酸化防止剤などを併用することが知られている。例えば、公開特許昭59-125,732号、同60-97,353号などに記載されている。しかし、ピラゾロアゾール系マゼンタカブラーにたいしては、これらの添加剤を用いても未だ充分ではなく改良が望まれている。

本発明の目的は、発色性の優れたイミダゾイミダゾール系カブラー及びそれから形成される色素が、改良された光堅牢性を有しているイミダゾイミダゾール系マゼンタカブラーを提供することである。

本発明のもう一つの目的は、色再現性が良く、

キル基は直鎖又は分岐の炭素数1~20のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、i-プロピル、sec-ブチル、n-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、i-オクチル、ドデシル、オクタデシル等を表す。これらの基は更に置換基(例えばハロゲン原子、ニトロ、シアノ、アルコキシ、アリール、オキシ、アミノ、アシルアミノ、カルバモイル、スルホンアミド、スルファモイル、イミド、アルキルチオ、アリールチオ、アリール、アルコキシカルボニル、アシルを有してもよい。具体的にはクロルメチル、ブロムメチル、トリクロロメチル、 $\beta$ -ニトロエチル、 $\delta$ -シアノブチル、メトキシメチル、エトキシエチル、フェノキシエチル、N-メチルアミノエチル、ジメチルアミノブチル、アセトアミノエチル、ベンゾイルアミノ、プロピル、エチルカルバモイルエチル、メタンスルホンアミドエチル、エチルチオエチル、p-メトキシフェニルチオメチル、フェニルメチル、p-クロルフェニルメチル、ナフチルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセチルエチル等)

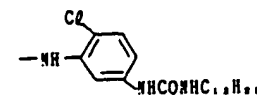
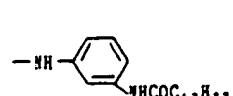
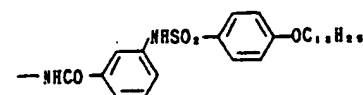
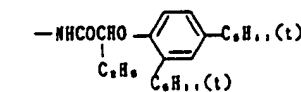
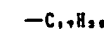
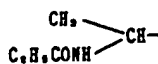
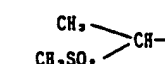
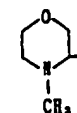
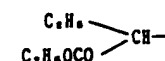
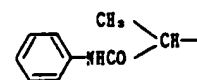
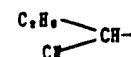
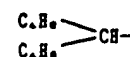
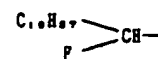
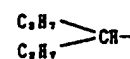
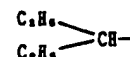
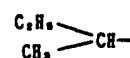
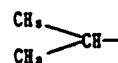
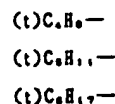
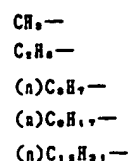
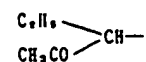
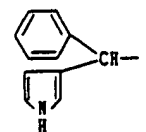
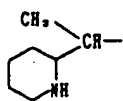
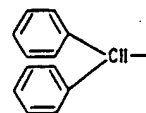
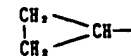
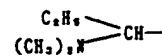
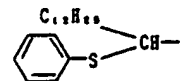
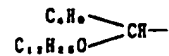
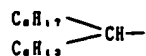
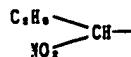
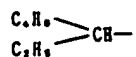
が挙げられる。

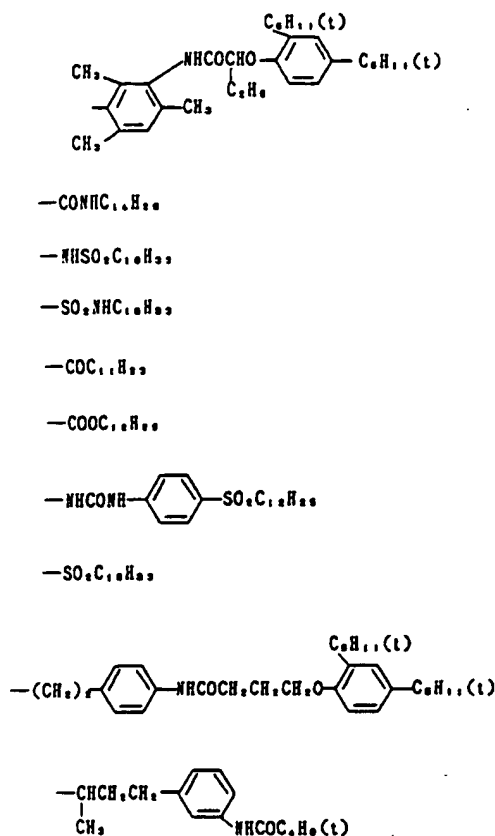
$R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ で示されるシクロアルキル基としては例えばシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル等を挙げることができる。

また $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基を被わし、前記アルキル基の項で示した置換基を有してもよい。

また $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ で示される複素環基としては窒素原子、酸素原子、イオウ原子のいずれかを少なくとも有する5員もしくは6員環を被わし、芳香族性を有するものであっても或いは有しないものでもよい。例えばピリジル、キノリル、ピロリル、モルホルル、ピペリジル、フラニル、テトラヒドロフラニル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イミダゾリル、チアジアゾリル等である。またこれらはアルキル基の項で示した置換基を有してもよい。

次に前記一般式〔1〕で示される $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ の具体例を示す。





Xで表わされる発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応によって離脱しうる基として、具体的には例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アリールチオ基、アキルチオ基、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}\text{—Z}$  (Zは窒素原子と共に炭素原子、酸素原子、窒素原子、イオウ原子の中から選ばれた原子と5ないし6員環を形成するに要する原子群を表わす。)、ヘテロ環オキシ基を表わす。

以下に具体的な例を挙げる。

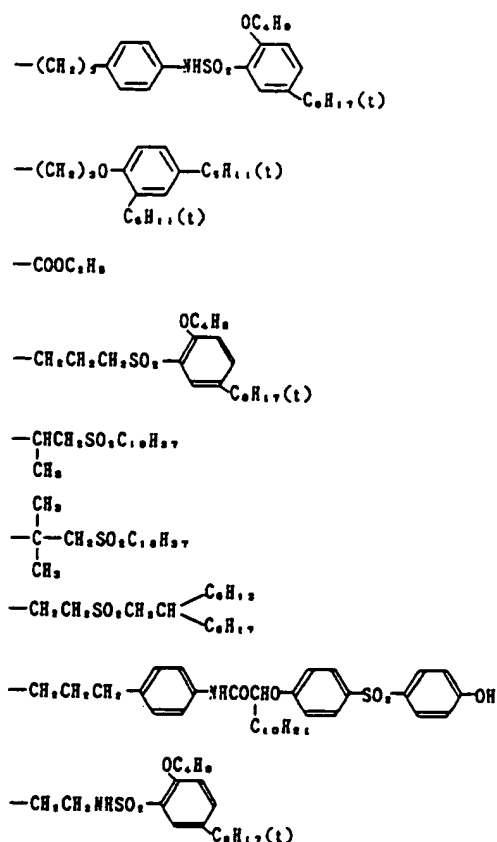
ハロゲン原子：塩素、臭素、フッ素

アルコキシ基：エトキシ基、ベンジルオキシ基、  
メトキシエチルカルバモイルメトキシ基、テ  
トラデシルカルバモイルメトキシ基等

アリールオキシ基：フェノキシ基、4-メトキシ  
シファノキシ基、4-ニトロフェノキシ基等


アシルオキシ基：アセトキシ基、ミリスチル  
オキシ基、ベンゾイルオキシ基等

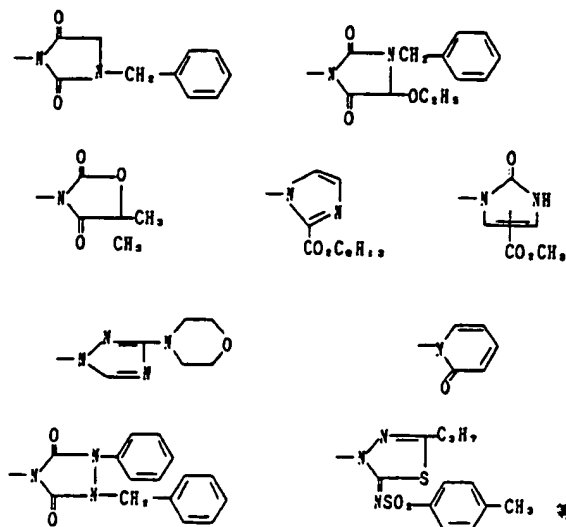
アリールチオ基：フェニルチオ基、2-ブトキシ  
 シー5-オクチルフェニルチオ基、2,5-ジ



ヘキシルオキシフェニルチオ基等

アルキルチオ基：メチルチオ基、オクチルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ペンシルチオ基、2-(ジエチルアミノ)エチルチオ基、エトキシカルボニルメチルチオ基、エトキシエチルチオ基、フェノキシエチルチオ基等

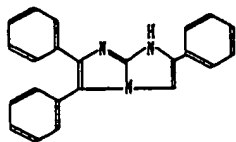
一  : ピラゾリル基、イミダゾリル基、  
トリアゾリル基、テトラゾリル基等



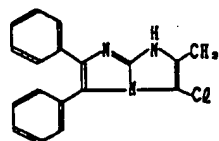
またヘテロ環オキシ基としては例えば1-フェニル  
ル-5-テトラゾリルオキシ基、イソキサゾリル  
オキシ基、4-ピリジニルオキシ基などがある。

例示カブラー

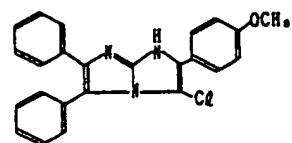
1.



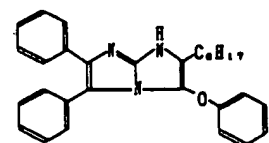
2.



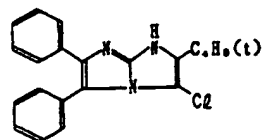
3.



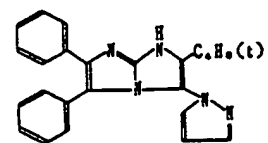
4.



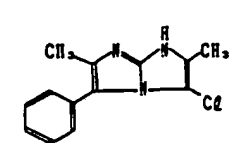
10.



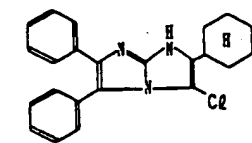
11.



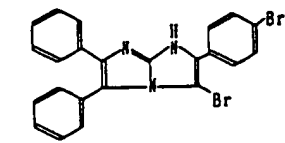
12.



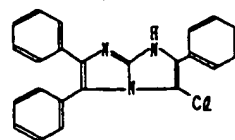
13.



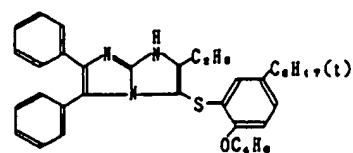
14.



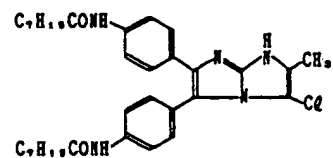
5.



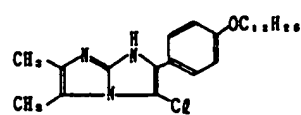
6.



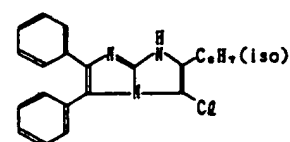
7.



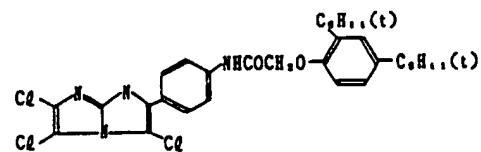
8.



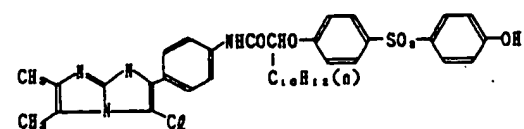
9.



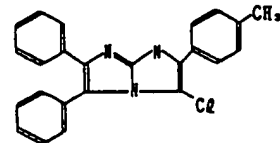
15.



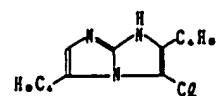
16.



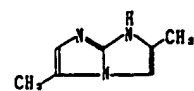
17.



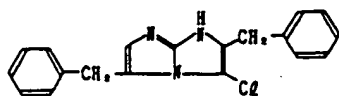
18.



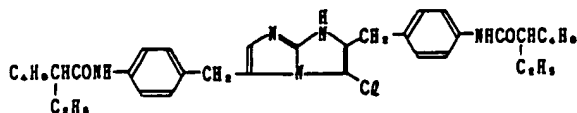
19.



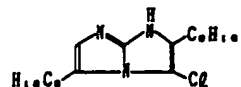
20.



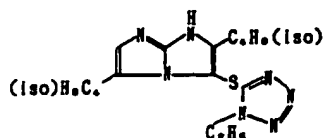
21.



22.



23.



## 合成例

## 例示カプラー5の合成

## 2,5,6-トリフェニルイミダゾ〔1,2-a〕イミダ

せてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH、pAgをコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な

ゾール6.7gを150mlのクロロホルムに加え水浴下2.6gのN-クロロコハク酸イミドを少量ずつ加えた。添加後室温で5時間反応した後、反応液を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄した。さらにに水洗した後無水硫酸ナトリウムで乾燥し、クロロホルムを留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物の例示カプラー5 4.2g(57%)を得た。構造はIR、NMRおよびマスペクトルにより確認した。

元素分析	C	H	N	Cl
計算値	74.69	4.36	11.36	9.59
実測値	74.83	4.45	11.52	9.37

本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、灰臭化銀、灰塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長さ

運元的雰囲気におくことにより、粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。

ハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア／シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(110)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布

を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(単分散乳剤と称する。ここでいう単分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合はその直径を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直径を示す。)を単独又は数種類混合してもよい。又、多分散乳剤と単分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長

ハロゲン化銀乳剤のバインダー(又は保護コロイド)としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー(又は保護コロイド)分子を架橋させ膜強度を高める硬膜剤を1種又は2種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。

感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不

域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を實質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサノール色素等が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び/又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物(ラテックス)を含有させることができる。

感光材料の乳剤層には、発色現像処理において、芳香族第1級アミン現像剤(例えばp-フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)の酸化体とカップリング反応を行い色素を形成する色素形成カプラーが用いられる。該色素形成カプラーは各々の乳剤層に対して乳剤層の感光スペクトル光を吸収する色素が形成されるように選択されるのが普通であり、青感性乳剤層にはイエロー色素形成カプラーが、緑感性乳剤層にはマゼンタ色素形成カプラーが、赤感性乳剤層にはシアン色素形成カプラーが用いられる。しかしながら目的に応じて上記組み合わせと異なった用い方でハロゲン化銀カラー写真感光材料をつくってもよい。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある。4等量

性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけでよい2等量性のどちらでもよい。色素形成カプラーには色補正の効果を有しているカラードカプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。これらの中、現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカプラーはD I Rカプラーと呼ばれる。D I Rカプラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するD I R化合物を用いてもよい。

用いられるD I Rカプラー及びD I R化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等

シアン色素形成カプラーとしては、フェノールまたはナフトール系カプラーが一般的に用いられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、カラードカプラー、D I Rカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いて分散することができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構造等に応じて適宜選択することができる。水中油滴型乳化分散法は、カプラー等の疎水性添加物を分散させる従来公知の方法が適用でき、通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に必要に応じて低沸点、及び又は水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて撹はん器、ホモジナイザー、コロイドミル、フロージェットミキサー、超音波装置等の分散手段を用いて、乳化分散した後、目的とする親水性コロイド液中に添加すればよい。

により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングD I Rカプラー、及びタイミングD I R化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものとそれほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー(競合カプラーとも言う)を色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いることができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の5-ピラゾロン系カプラー、ピラゾロベンツイミダゾール系カプラー、ピラゾロトリアゾール系カプラー、開環アシルアセトニトリル系カプラー、インダゾロン系カプラー等を本発明に係るカプラーと共に用いることができる。

分散後又は分散と同時に低沸点有機溶媒を除去する工程を入れてもよい。

高沸点溶媒としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点150℃以上の有機溶媒が用いられる。

高沸点溶媒と共に、又はその代わりに低沸点又は水溶性有機溶媒を使用できる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、又水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサソ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジエチレングリコールモノフェニ



ルエーテル、フェノキシエタノール等が例として挙げられる。

色素形成カプラー、D I Rカプラー、カラーカプラー、D I R化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

疎水性化合物を低沸点溶媒単独又は高沸点溶媒と併用した溶媒に溶かし、機械的又は超音波を用いて水中に分散するときの分散助剤として、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いることができる。

感光材料の乳剤層間(同一感色性層間及び/又は異なった感色性層間)で、現像主薬の酸化物又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させても

上昇、又は現像促進の目的でポリアルキレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルホリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の着色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることができる。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び/又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加算性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を

よいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。

感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電することに起因する放電によるカブリ及び画像の紫外線による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ色素形成カプラー等の劣化を防止するために、感光材料にホルマリンスカベンジャーを用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び/又はその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物や漂白促進剤を添加できる。

感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト目的としてマット剤を添加できる。

感光材料には滑り摩擦を低減させるために滑剤を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を被覆してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び/又は支持体に対して乳剤層が被覆されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。

感光材料の写真乳剤層及び/又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性(現像促進、硬膜化、増感等)改良等を目的として、種々の界面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、α-オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体)等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、

ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性、及び／又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加すると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2層以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。又、

の処理は最終工程として、水洗処理工程、水洗処理工程及び安定化処理工程のいずれかを行う。）

- ・発色現像処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・発色現像処理工程－漂白定着処理工程
- ・前硬膜処理工程－発色現像処理工程－停止定着処理工程－水洗処理工程－漂白処理工程－定着処理工程－水洗処理工程－後硬膜処理工程
- ・発色現像処理工程－水洗処理工程－補足発色現像処理工程－停止処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程－漂白定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・モノバス処理工程

処理温度は通常、10℃～65℃の範囲に選ばれるが、65℃をこえる温度としてもよい。好ましくは25℃～45℃で処理される。

発色現像液は、一般に発色現像主薬を含むアル

塩布速度は任意に選ぶことができる。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、カラー写真処理を行う。カラー処理は、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、水洗処理工程及び必要に応じて安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行うこともできるし、発色現像、漂白、定着を1浴中で行うことができる1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行うこともできる。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程等を行ってもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりに発色現像主薬、またはそのプレカーサーを材料中に含有させておき現像処理をアクチベーター液で行うアクチベーター処理工程を行ってもよいし、そのモノバス処理にアクチベーター処理を適用することができる。これらの処理中、代表的な処理を次に示す。(これら

カリ性水溶液からなる。発色現像主薬は芳香族第1級アミン発色現像主薬であり、アミノフェノール系及びp-フェニレジンアミン系誘導体が含まれる。これらの発色現像主薬は有機酸及び無機酸の塩として用いることができ、例えば塩機酸、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、亜硫酸塩、シュウ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩等を用いることができる。

これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて好ましくは0.1～30gの濃度、更に好ましくは、1～15gの濃度で使用する。

上記アミノフェノール系現像剤としては例えば、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5-アミノ-2-ヒドロキシトルエン、2-アミノ-3-ヒドロキシトルエン、2-ヒドロキシ-3-アミノ-1,4-ジメチル-ベンゼン等が含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像剤は、N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は置換されていても、あるいは置換されていなくてもよい。

その中でも特に有用な化合物例としては、 $N,N'$ -ジメチル- $p$ -フェニレンジアミン塩酸塩、 $N$ -メチル- $p$ -フェニレンジアミン塩酸塩、 $N,N'$ -ジメチル- $p$ -フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-( $N$ -エチル- $N$ -ドデシルアミノ)-トルエン、 $N$ -エチル- $N$ - $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、 $N$ -エチル- $N$ - $\beta$ -ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル- $N,N'$ -ジエチルアニリン、4-アミノ- $N$ -(2-メトキシエチル)- $N$ -エチル-3-メチルアニリン- $p$ -トルエンスルホネート等を挙げることができる。

また、上記発色現像主薬は単独であるいは2種以上併用して用いてもよい。更に又、上記発色現像主薬はカラー写真材料中に内蔵されてもよい。この場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液のかわりにアルカリ液(アクチベーター液)で処理することも可能であり、アルカリ液処理後、直ちに漂白定着処理される。

発色現像液は、現像液に通常用いられるアルカリー等が含有されていてもよい。

発色現像液中には、金属イオン封鎖剤として、種々のキレート剤を併用することができる。例えば、該キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸、ジエレントリアミン五酢酸等のアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)もしくはエチレンジアミンテトラリン酸等のアミノポリホスホン酸、クエン酸もしくはグルコン酸等のオキシカルボン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸等のホスホノカルボン酸、トリポリリン酸もしくはヘキサメタリン酸等のポリリン酸等、ポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

漂白処理工程は、前述したように定着処理工程と同時に進められてもよく、個別に行なわれてもよい。漂白剤としては有機酸の金属塩が用いられ、例えばポリカルボン酸、アミノポリカルボン酸又は酢酸、クエン酸等の有機酸で、鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが用いられ

り、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウムまたは硼砂等を含むことができ、更に種々の添加剤、例えばベンジルアルコール、ハロゲン化アルカリ金属、例えば、臭化カリウム、又は塩化カリウム等、あるいは現像調節剤として例えばシトラジン酸等、保恒剤としてヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩等を含有してもよい。さらに各種消泡剤や界面活性剤を、またメタノール、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド等の有機溶剤等を適宜含有せしめることができる。

発色現像液のpHは通常7以上であり、好ましくは約9~13である。

また、本発明に用いられる発色現像液には必要に応じて酸化防止剤としてジエチルヒドロキシアミン、テトロン酸、テトロンイミド、2-アニソエタノール、ジヒドロキシアセトン、芳香族第2アルコール、ヒドロキサム酸、ペントースまたはヘキソース、ピロガロール-1,3-ジメチルエ

ル。上記の有機酸のうちで最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸又はアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらの具体例としてはエチレンジアミンテトラ酢酸、ジエレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミン- $N$ -( $\beta$ -オキシエチル)- $N,N'$ -トリ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、シクロヘキサレンジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ジヒドロキシエチルグリシンクエン酸(又は酒石酸)、エチルエーテルジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、フェニレンジアミンテトラ酢酸等を挙げることができる。

これらのポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。

これらの漂白剤は好ましくは5~450g/l、より好ましくは20~250g/lで使用する。

漂白液には前記の如き漂白剤以外に、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液を

用いることができる。又、漂白液はエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤を含み、臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる液であってもよい。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、炭化ナトリウム、炭化カリウム、炭化アンモニウム等も使用することができる。

漂白液には種々の漂白促進剤を添加することができる。

漂白液のpHは2.0以上で用いられるが、一般には4.0~9.5で使用され、望ましくは4.5~8.0で使用され、最も好ましくは5.0~7.0である。

定着液は一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としては通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えば、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムのごときチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニ

ジメチルスルホキシド等の有機溶媒等を通宜含有せしめることができる。

定着液はpH3.0以上で用いられるが、一般には4.5~10で使用され、好ましくは5~9.5で使用され、最も好ましくは6~9である。

漂白定着液に使用される漂白剤として上記漂白処理工程に記載した有機酸の金属錯塩を挙げることができ、好ましい化合物及び処理液における濃度も上記漂白処理工程におけると同じである。

漂白定着液には前記の如き漂白剤以外にハロゲン化銀定着剤を含有し、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液が適用される。また、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤と前記のハロゲン化銀定着剤の他の臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を少量添加した組成からなる漂白定着液、あるいは逆に臭化アンモニウムのごときハロゲン化物を多量に添加した組成からなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化

ナトリウム、臭化カリウム、炭化ナトリウム、炭化カリウム、炭化アンモニウム等も使用することができる。

尚、漂白液及び/又は定着液には硼酸、硼砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種pH緩衝剤を単独であるいは2種以上組み合わせる含有せしめることができる。さらに又、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤を含有せしめることもできる。又、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸付加物等の保恒剤、アミノポリカルボン酸等の有機キレート化剤あるいはニトロアルコール、硝酸塩等の安定剤、水溶性アルミニウム塩の如き硬膜剤、メタノール、ジメチルスルホアミド、ナトリウム、臭化カリウム、炭化ナトリウム、炭化カリウム、炭化アンモニウム等も使用することができる。

漂白定着液に含有させることができるハロゲン化銀定着剤として上記定着処理工程に記載した定着剤を挙げることができる。定着剤の濃度及び漂白定着液に含有させることができるpH緩衝剤その他の添加剤については上記定着処理工程におけると同じである。

漂白定着液のpHは4.0以上で用いられるが、一般には5.0~9.5で使用され、望ましくは6.0~8.5で使用され、最も好ましくは6.5~8.5である。

#### 【発明の具体的実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。  
(実施例一)

第1表に示すような本発明のマゼンタカブラーおよび比較カブラーを各々1モルに対して0.15モルずつ取り、カブラー重量の1倍量のジブチルフタレートおよび3倍量の酢酸エチルを加え、80

でに加温して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュポン社製)の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1200mlと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を緑感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)4gに添加し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホン)エタンの2%水溶液(水:メタノール=1:1)120mlを加え、ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に塗布乾燥し、試料1~8を作成した。(塗布量5mg/100cm<sup>2</sup>)

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジ露光を行った後、以下の現像処理を行った結果を第1表に示す。

[現像処理工程]	温 度	時 間
発色現像	38℃	3分30秒
漂白定着	33℃	1分30秒
安定化処理 又は 水洗処理	25~30℃	3分
乾 燥	75~80℃	約2分

アンモニウム2水塩 60g  
エチレンジアミンテトラ酢酸 3g  
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液) 100ml  
亜硫酸アンモニウム(40%溶液) 27.5ml  
炭酸カリウムまたは水酢酸でpH7.1に調整し、水を加えて全量1ℓとする。

#### [安定化液]

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン  
-3-オン 1.0g  
エチレングリコール 10g  
1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸 2.5g  
塩化ビスマス 0.2g  
塩化マグネシウム 0.1g  
水酸化アンモニウム(28%水溶液) 2.0g  
ニトリロトリ酢酸ナトリウム 1.0g  
水を加えて全量を1ℓとし、水酸化アンモニウムまたは硫酸でpH7.0に調整する。

各処理工程において、使用した処理液組成は下記の如くである。

#### [発色現像液]

ベンジルアルコール	15ml
エチレングリコール	15ml
亜硫酸カリウム	2.0g
臭化カリウム	0.7g
塩化ナトリウム	0.2g
炭酸カリウム	30.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.0g
ポリリン酸(TPPS)	2.5g
3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-アニリン硫酸塩	5.5g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチル	
ベンジルスルホン酸誘導体)	1.0g
水酸化カリウム	2.0g

水を加えて全量を1ℓとし、pH10.20に調整する。

#### [漂白定着液]

エチレンジアミンテトラ酢酸第2鉄

第1表

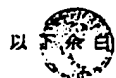
試料 No.	使用 カプラー	比感度 1)	最大 濃度	耐光性 2)
1 比較	例示カプラー1	100	1.97	26
2 比較	" 2	85	1.53	30
3 本発明	" 2	108	2.26	46
4 "	" 6	116	2.30	43
5 "	" 10	103	2.12	55
6 "	" 13	109	2.23	52
7 "	" 16	118	2.31	39
8 "	" 21	115	2.27	41

1) 比感度はカプリー濃度+0.1の濃度を与える露光量の逆数で比較カプラー1を用いた試料-1を100とした。

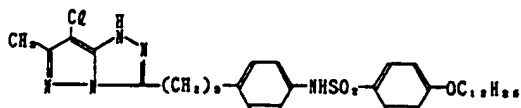
2) 発色現像後の試料をキセノンフェードメーターに5日間照射し、切減度D=1.0のところの処理後の色素残留率を示した。

即ち、

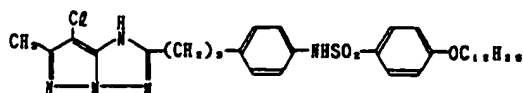
$$\text{耐光性} = \frac{\text{キセノンフェードメーター 5日間照射後の濃度}}{1.0} \times 100$$



## 比較カプラー 1



## 比較カプラー 2



第1表の結果から明らかなように、本発明のカプラーは発色性ならびにマゼンタ色画像の褪色が少なく耐光性の優れたカプラーであることがわかる。

## 〔実施例-2〕

第2表に示すように本発明のマゼンタカプラーおよび比較カプラーを各々銀1モルに対して0.1モルずつ取り、カプラー重量の1倍量のトリクレシルホスフェートおよび3倍量の酢酸エチルを加え、60℃に加温して完全に溶解した。この溶液を

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

## 〔カラー現像液組成〕

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリウム	1.5g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
4-(N-エチル-N-(3-ヒドロキシエチル アミノ)-2-メチル-アニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて	1ℓ
pH	10.02

## 〔漂白液組成〕

臭化アンモニウム	160.0g
アンモニア水(28%)	25.0ml
エチレンジアミン-四酢酸	
ナトリウム鉄塩	130g
水酢酸	14ml
水を加えて	1ℓ

## 〔定着液組成〕

テトラポリリン酸ナトリウム	2.0g
---------------	------

アルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製)の5%水溶液120mlを含む5%ゼラチン水溶液1200mlと混合し、超音波分散機にて乳化分散し、乳化物を得た。しかるのち、この分散液を緑感性炭臭化銀(炭化銀6モル%含有)4kgに添加し、硬膜剤として1,2-ビス(ビニルスルホニル)エタンの2%水溶液(水:メタノール=1:1)120mlを加え、下引きされた透明なポリエステルベース上に塗布乾燥し、試料9~16を作成した。(塗布重量20mg/100cm<sup>2</sup>)

このようにして得られた試料を常法に従ってウェッジ露光を行った後、以下の現像処理を行った。結果を第2表に示す。

## 〔現像処理工程〕

1. カラー現像	38℃	3分15秒
2. 漂白	38℃	6分30秒
3. 水洗	38℃	3分15秒
4. 定着	38℃	6分30秒
5. 水洗	38℃	3分15秒
6. 安定	38℃	3分15秒

亜硫酸ナトリウム	4.0g
チオ硫酸アンモニウム(70%)	160ml
重亜硫酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1ℓ
〔安定液組成〕	
ホルマリン	10.0ml
水を加えて	1ℓ

第2表

試料No.	使用カプラー	比感度	最大濃度
9比較例示カプラー1		100	2.27
10比較	2	91	1.86
11本発明	4	109	2.38
12"	5	112	2.37
13"	7	116	2.44
14"	8	108	2.41
15"	15	111	2.36
16"	22	110	2.40

第2表より明らかなように、本発明のカプラーは発色性の優れたカプラーであることがわかる。

出願人 小西六写真工業株式会社

## 手続補正書(方式)

昭和61年 8月28日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第123028号

## 2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

## 4. 補正命令の日付

昭和61年 7月29日(発送日)

## 手 続 補 正 書

昭和61年12月27日

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第123028号

## 2. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

名称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 井手 恵 生

連絡先

〒191

東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社(電話0425-83-1521)

特 許 部

## 4. 補正命令の日付

自 発

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

明細書第2頁以降の浄書(内容に変更なし)別紙の通り。

## 5. 補正の対象

✓ 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

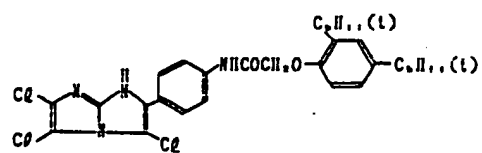
発明の詳細な説明の欄を次の如く補正する。

(1)

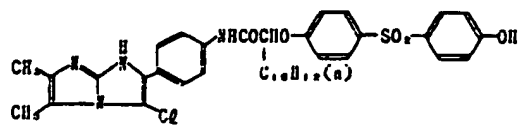
頁	行	補 正 前	補 正 後
13	5	アキルチオ基	アルキルチオ基
"	18	シフェノキシ基	シフェノキシ基
"	19	2-ブトキ	2-ブトキ
24	10	ステリル色素	ステリル色素
38	5	塩機酸	塩機塩
"	18	N'-ジアルキル	N-ジアルキル
39	1	N,N'-ジ	N,N-ジ
"	3	N,N'-ジメチ	N,N-ジメチ
"	9	-N,N'-ジエチル	-N,N-ジエチル

(2)第18頁化合物15、16、17の構造を次の如く補正する。

15.



16.



17.

